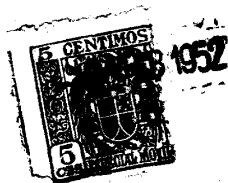


201831



201831

9 FEB 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE B.F. GOODRICH COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 230 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América,

por:

" UN METODO DE PREPARAR COPOLIMEROS DE CIANURO DE POLIVINILIDENO CON DIOLEFINAS ALIFATICAS CONJUGADAS.-

Esta invención trata de la preparación de nuevos copolimeros de cianuro de vinilideno con diolefinas conjugadas alifáticas, copolimeros que constituyen resinas sintéticas sumamente útiles especialmente en la preparación de filamentos y películas, la presente invención crea un méto-

5

201831



5 todo para copolimerizar el cianuro vinilidénico con una diolefinas alifática conjugada, método consistente en mezclar el cianuro vinilidénico con la diolefina alifática conjugada en presencia de un disolvente líquido que represente más del 70% del peso de la solución total, adicionando un catalizador peroxidado, con lo que se produce la polimerización para formar un copolímero de cianuro vinilidénico y la citada diolefina alifática conjugada, de constitución esencialmente alternante 1:1.-

10 nemos descubierto ahora que cuando el cianuro vinilidénico monómero (que es un líquido claro a la temperatura ambiente y un sólido blanco a 0° C., y que su forma más purificada posee las siguientes propiedades físicas P. fusión = 9.0° C a 9.7° C: P. ebullición ; 40° C/5 m/m $d_{4}^{23} = 0.992$; $N_{d}^{20} = 1.4411$) se copolimeriza con una diolefina alifática conjugada, en un medio de polimerización que comprenda un líquido disolvente de los monómeros (el cual disolvente debe hallarse presente en cantidad que exceda al 70% en peso de la solución total) y en presencia de un catalizador de la polimerización de radical libre se obtienen nuevos copolímeros altamente útiles.-

20 Este resultado es algo sorprendente ya que el cianuro vinilidénico monómero cuando se le mezcla con diolefinas alifáticas conjugadas manifiesta una muy fuerte tendencia a formar derivados de tipo Diels - Alder.-

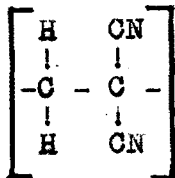
25 Los copolímeros obtenidos de acuerdo con esta invención son esencialmente copolímeros de composición alternante



1:1, esto es: copolímeros poseyendo la estructura



en la que cada M_1 es una unidad de cianuro vinilidénico



5

cada M_2 es una unidad de diolefina conjugada ali-

fática y x es un número polidígito, preferentemente situado entre 70 y 8.000.-

10

El hecho de que el copolímero así obtenido sea un copolímero de estructura esencialmente alternante 1:1, queda demostrado por el análisis de la composición del copolímero en nitrógeno, que muestra que ambos monómeros intervienen en la cadena polímera en proporciones esencialmente equimolares, independientemente del grado de la tendencia del monómero hacia la transformación polímera y de su proporción inicial en la reacción. Otra prueba ulterior de este hecho se ha encontrado en la ecuación de copolimerización de F.M. Lewis, G. Walling, etc en Journal of the American Chemical Society, Vol. 70, Pag. 1. 5/9. (1948).

15

20

$$d. \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad \text{en la que}$$

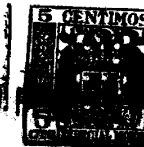
25

M_1 = concentración del monómero M_1 que no ha reaccionado.

M_2 = concentración del monómero M_2 que no ha reaccionado.

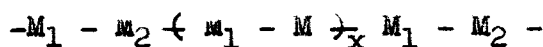
r_1 = relación entre las constantes de velocidad para la reacción del radical tipo M_1 con M_1 y M_2 respectivamente.

201831



r_2 = relación entre las constantes de velocidad para la reacción del radical tipo M_2 con M_1 y M_2 respectivamente.-

5 Cuando el producto de r_1 y r_2 siendo determinados los valores de r_1 y r_2 (resolviendo la ecuación arriba expresada con relación a r_1 y r_2) es equivalente a 0, ha sido formado un copolimero de estructura alternante 1:1 esto es: un copolimero poseyendo la estructura anteriormente manifestada

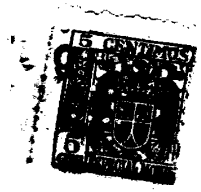


10 Se ha comprobado que el producto de r_1 y r_2 calculado para el sistema copolimero cianuro vinilidénico-diolefina conjugada alifática es sustancialmente 0, de modo que la ecuación denuncia claramente la formación de un copolímero de estructura esencialmente alternante.-

15 Cualquier diolefina conjugada alifática puede ser copolimerizada con cianuro vinilidénico de acuerdo con esta invención. Como incluidas dentro de esta clase de compuestos mencionaremos al butadieno-1,3, 1,2-dimetilbutadieno-1,3, 2-metilbutadieno-1,3, piperileno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 1,3-dimetilbutadieno-1,3, 1-etilbutadieno-1,3, 1,4-dimetilbutadieno-1,3, 2-neopentilbutadieno-1,3, 2-metilpentadieno-1,3 y sus semejantes. Por causa de ser fácilmente obtenible en cantidades comerciales y a coste relativamente bajo es el butadieno-1,3 el dieno conjugado preferido en el proceso de
20 polimerización.-
25

Sin embargo, las otras diolefinas conjugadas alifáticas enumeradas aquí pueden ser también empleadas con resul-

201831

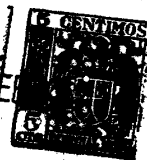


tados generalmente equivalentes.-

El modo preferente para la operación del proceso de polimerización, consiste en disolver los monómeros en el disolvente, adicionar un catalizador de polimerización de radical libre y calentar después la solución resultante, con lo que se produce la polimerización para formar el deseado copolimero de estructura alternante 1:1 que precipita en el medio de polimerización, se obtiene el copolimero sencillamente por filtración o si se prefiere, el medio de polimerización puede también ser evaporado, se prefiere emplear temperaturas de polimerización en la gama de 30° C a 80° C, pero esta gama no es crítica ya que la polimerización ocurrirá a temperaturas tan bajas como 0° o tan altas como 100° C. Si así se desea, pueden adicionarse nuevas cantidades de uno o ambos de los monómeros y también del catalizador y del disolvente, durante el curso de la polimerización, sea continua o intermitentemente, sobre la mezcla de polimerización, sacando de esta suerte plena ventaja de la capacidad del equipo de que se disponga para convertir la operación prácticamente en un proceso continuo o semicontinuo.-

La naturaleza del líquido disolvente, de igual manera, tampoco es crítica. Por razones económicas, se prefiere, sin embargo, al benceno, pero pueden también ser utilizados con buenos resultados otros hidrocarburos líquidos aromáticos, entre ellos, los toluenos, xilenos, propilbenceno, butilbenceno, amilbenceno, lo mismo que disolventes alifáticos tales como dicloroetano, tricloroetano, clorobutano y sus afi-

201831



nes. Se sobreentiende desde luego que el hidrocarburo aromá-
tico tiene que importar más del 70% del peso de la solución
polímera total. De otra suerte, se formarían los derivados
antes citados de tipo Diels - Alder, con exclusión del desea-
do copolímero.-

El catalizador de radical libre que se utiliza en
el proceso de polimerización es, con preferencia un compues-
to peroxidado, tal como el peróxido de plata, los perboratos,
los percarbonatos, el peróxido de benzoilo, el peróxido de
caprililo, el peróxido banzoílico, el peróxido de autona, el
peróxido de acetilbenzoilo, el hidroperóxido de cumeno, el
peróxido de ortoortó-dicloro benzoilo, el peróxido de orto-
ortó-dibromobenzoilo, el peróxido caprilílico, el peróxido
pelargonílico, el hidroperóxido de butilo terciario y otros
semejantes.-

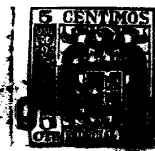
En general, se aplican de 0.1 a 5% en peso del ca-
talizador, no obstante de que, si se desea, pueden ser utili-
zadas cantidades mayores o menores.-

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de
copolímeros de cianuro vinilidénico con diolefinas alifáticas
conjugadas, de acuerdo con este invento, pero no han sido
aportadas aquí como limitaciones del contenido de dicho in-
vento, ya que, indudablemente, existen numerosas variantes y
modificaciones posibles. En estos ejemplos todas las canti-
dades se indican en peso.-

EJEMPLOS I a IV.

El cianuro vinilidénico y varias diolefinas alifá-

20183 f



5 ticas conjugadas se polimerizan; primeramente, disolviendo los monómeros en benceno; añadiendo peróxido de orto-ortó-diclorobenzoilo como catalizador de la polimerización y calentando después la solución resultante al rededor de los 40º C. durante diversos periodos de tiempo, en dependencia de la diolefina alifática conjugada que se utilice. El cuadro I siguiente muestra las proporciones de carga, el porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el polímero, así como otros datos pertinentes.-

10 **CUADRO I.**

Ejemplos: Diolefina	I Butadie- no-1,3	II 1,2-metilbu- stadieno- -1,3	III Pentadie- no-1,3	IV 2 metil pentadie- no-1,3
Partes de benceno	17,6	20.0	23.7	17.6
Porcentaje en peso del benceno.	81.0	90.0	90.0	80.0
15 Partes de cianuro vinilidénico.	2.42	1.18	1.39	2.19
Porcentaje molar del cianuro vinilidénico.	50.0	50.0	50.0	50.0
Partes de Diolefina	1.68	1.04	1.21	2.31
20 Porcentaje molar de Diolefina	50.0	50.0	50.0	50.0
Partes del catalizador (Peróxido de orto-diclorobenzoilo).	0.0410	0.0021	0.0026	0.0227
Porcentaje en peso del Nitrógeno en el copolímero.	21.35	20.51	17.88	17.62
25 Porcentaje molar del cianuro vinilidénico en el copolímero.	50	53.7	46.4	50.3

201831



Los copolímeros obtenidos en todos los ejemplos anteriores constituyen materias duras, resinosas, no elásticas, insensibles a la unión de los álcalis y que no se funden ni descomponen incluso a temperaturas tan altas como 200º C.-

5
10
15
20
25

Quando otras diolefinas alifáticas conjugadas elegidas en los ejemplos arriba expresados sustituyen a los dienos de los citados ejemplos, los copolímeros obtenidos poseen propiedades generalmente equivalentes a los copolímeros de los ejemplos. Del mismo modo, cuando se conduce la polimerización empleando otros catalizadores peroxidados entre los anteriormente enumerados, se alcanzan excelentes resultados. Las deseables propiedades obtenidas en los copolímeros del presente invento las hacen extremadamente valiosas para la hilatura, por fusión de filamentos de cualquier tamaño que se desee, poseyendo resistencia a la tracción excepcionalmente alta, baja capacidad de alargamiento, así como excelente resistencia a la acción de álcalis y ácidos con otras muchas ventajosas propiedades. Las cualidades físicas de los filamentos así preparados pueden ser mejoradas todavía mediante un proceso de estirado en frío. Como complemento de su especial utilidad para la preparación de filamentos, los copolímeros de la presente invención, resultan también útiles en la preparación de objetos moldeados y pueden producir por colada excelentes películas.-

A pesar de los ejemplos específicos aquí descritos de la presente invención, no debe entenderse que ellos limi-

201831



tan su campo de acción. el cual por el contrario, incluye todas las variantes y modificaciones que se desprenden de su contenido.-

)- N O T A -(

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Un método de copolimerización de cianuro vinilidénico con una diolefina conjugada alifática, caracterizado por mezclar el cianuro vinilidénico y la diolefina conjugada alifática, en presencia de un líquido disolvente que se halle comprendido por encima del 70% del peso de la solución total y adicionar un catalizador peroxigenado, con lo que se produce la polimerización para formar un copolimero de cianuro de vinilideno con la citada diolefina conjugada alifática,
15 copolimero poseedor de estructura esencialmente alternante 1:1.-

2º.- Un método de acuerdo con el punto 1º, caracterizado por disolver cianuro vinilidénico y la citada diolefina conjugada alifática en benceno.-

20 3º.- Un método de acuerdo con los puntos 1º o 2º, caracterizado por mantener la disolución a la temperatura

201831



desde 300 C. a 800 C.-

40.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 10 - 30. en el que la diolefina es el hidrocarburo butadieno-1,3.-

5

50.- Un método de acuerdo con el punto 40, caracterizado por el hecho de que la diolefina es el butadieno-1,3 o el 2-metilbutadieno-1,3.-

10

60.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 10 - 30, caracterizado por el hecho de que la diolefina es el pentadieno-1,3 o el 2-metil pentadieno-1,3.-

70.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el que el catalizador peroxigenado, es el peróxido de orto-orto-diclorobenceno.-

15

80.- Un método de preparar copolímeros de cianuro de polivinilideno con diolefinas alifáticas conjugadas.-

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

La presente Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

FEB 9 1952

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu
Per Poder.